METALES PESADOS EN SUELOS, HOJAS Y GRANOS DE ZONAS CACAOTERAS DEL PERU

Arévalo-Hernández, CO1; Arévalo-Gardini, E1,2; Farfán-Pinedo, A1; Baligar V.3; He, Z.4

- ¹·Instituto de Cultivos Tropicales ICT, Tarapoto, Perú. <u>cesar.arevaloh@gmail.com</u> / enriquearevaloga@gmail.com
- ²·Universidad Nacional de San Martín, Tarapoto, Perú
- ³ USDA-ARS- Beltsville Agricultural Research Center (BARC), Beltsville, MD, USA.
- ⁴ Univ. of Florida, Indian River Research and Education Center (IRREC), Fort Pierce, FL, USA.

Resumen

El cacao es uno de los principales productos de exportación orgánica no tradicional del Perú; sin embargo, la acumulación de metales pesados en diversos productos agrícolas limita la exportación y comercialización de estos productos. Así, este trabajo tuvo como objetivo determinar el contenido de metales pesados en las principales zonas (Norte- Tumbes, Piura, Cajamarca y Amazonas; Centro- San Martín, Huánuco y Junín; Sur-Cuzco) productoras de cacao del Perú. Se consideraron plantaciones entre 10 y 15 años de edad, en zonas que representen la realidad del cultivo de cada región. Los suelos fueron muestreados en seis profundidades (0-5, 5-10, 10-20, 20-40, 40-60, 60-80 cm), a partir de una mezcla de 8 calicatas de 80 cm de profundidad. Hojas y granos de cacao fueron colectadas de 70 plantaciones de cacao de 10 a 15 años de edad y la naturaleza genotípica del clon fue registrado. Se determinaron los contenidos de Cd, Ni, Pb, Fe, Cu, Zn, Mn de los suelos, hojas y granos para cada profundidad muestreada. El análisis estadístico fue determinado por un análisis de variancia y posterior comparación de medias por Scott-Knott (P<0.05). De forma general, los valores de metales pesados no presentaron diferencias significativas entre las profundidades muestreadas y se encontraron por debajo de los niveles críticos de contaminación. Las concentraciones de metales pesados en hojas y granos, estuvieron debajo de los limites críticos reportados para la mayoría de plantas. Sin embargo, altas concentraciones de Cd fueron reportadas en algunas regiones (Amazonas, Piura y Tumbes). Existió diferencias significativas entre los genotipos de cacao encontrados en campo, indicando que el uso de clones con baja acumulación de metales pesados podría ser una alternativa para evitar problemas de comercialización y contribuir con la seguridad alimentaria de cada región. A pesar de los bajos niveles de metales pesados en los suelos existió alta absorción de cadmio, indicando que las características del manejo del suelo, realizado en las parcelas muestreadas, favorece su absorción.

Keywords: Cadmio, Plomo, Niquel

Introduccion

El cultivo de cacao (Theobroma cacao L.) ha tenido un crecimiento significativo en la última década, debido a que es una alternativa sostenible para hacer frente a la economía cocalera. En el 2013 se reportaron a nivel nacional 97 611 ha sembradas. De éstas los departamentos de Amazonas, Cajamarca, San Martín y Huánuco concentran el 46% del área sembrada y el 56% de la producción nacional estimada en 71 838 tm (OEEE-MINAG, 2013). Los metales pesados están definidos como elementos con un peso específico igual o superior a 5 g cm-3 (Khan, 2015). Estos elementos tienen su origen en causas naturales y como consecuencia de actividades antropogénicas tales como los desechos industriales, emisión de gases de los automóviles y las practicas agronómicas (Aikpokpodion, 2012). Dentro de los principales atributos que están relacionados con la movilidad y disponibilidad de metales pesados en el suelo se encuentran el pH, la materia orgánica, los óxidos de Fe y Mn y el contenido de arcilla (Alloway, 2013). Recientes estudios han indicado que los suelos y granos en áreas de cultivo de cacao podrían presentar altos niveles de metales pesados (Crozier et al., 2012, Huamaní et al., 2012) lo que podría llevar a problemas de consumo y exportación de este producto en el futuro. Los metales pesados del suelo una vez disponibles, pueden ser absorbidos por la planta de cacao; sin embargo, su distribución en la planta y su acumulación es variable. En el caso del cadmio, en la actualidad, no se conoce un papel fisiológico definido en la planta pero puede

concentrarse en las raíces, brotes, hojas o partes comestibles como los granos por su constitución grasosa (Rascio & Navari-Izzo, 2011).

Materiales y métodos

Localización y muestreo

El estudio se realizó en 70 plantaciones de cacao entre 10 a 15 años de edad localizadas en la Zona Norte (Regiones de Tumbes, Piura, Cajamarca, Amazonas); Zona Centro (Regiones de Huánuco, San Martín y Junín) y Zona Sur (Región Cuzco) – Perú (Figura1).

Las muestras de suelo usadas para este estudio fueron colectadas a seis profundidades (0-5 cm, 5-10 cm, 10-20 cm, 20-40 cm, 40-60 cm, 60-80 cm) entre febrero y abril del 2014. Cada muestra estuvo constituida por un kilogramo de mezcla de suelos en cada profundidad. Finalmente, las muestras fueron acondicionadas y enviadas al laboratorio del Instituto de cultivos tropicales(ICT). Los suelos fueron secados al aire, molidos y tamizados en 2mm antes de su análisis.

Para el caso de las muestras de hojas y granos se tomaron las mismas parcelas utilizadas para el muestreo de suelos. Para cada plantación, tres parcelas fueron seleccionadas al azar para el muestreo. Dentro de cada parcela, 10 arboles de cacao fueron seleccionados y una hoja de mediada edad fue muestreada en cada punto cardinal del árbol. Los frutos fueron muestreados de acuerdo con su disponibilidad en los campos (por lo menos uno). Separadamente, las hojas y granos fueron secados a 60°C, mezclados, triturados (20 mesh) y almacenados en sacos de plástico antes del análisis.

Análisis de suelos

El análisis de las propiedades físicas y químicas fue realizado en el laboratorio analítico de plantas y suelos del Instituto de Cultivos Tropicales-ICT, Tarapoto, siguiendo los protocolos recomendados por Anderson & Ingram (1993). Mientras que la determinación de los contenidos pseudototales (Cd, Ni, Pb, Fe, Cu, Zn, Mn) por el método de digestión acida EPA-3050B (USEPA, 1996). Para asegurar la precisión y calidad de los resultados se contrastaron con reactivo blanco y material de referencia certificado SS-2 para suelos con bajo nivel de contaminantes.

Análisis de hojas y granos

Las muestras de hojas y granos secas fueron pesadas (500 mg) y digestadas con 10 ml de una mezcla de HNO3 (65%) y HClO4 (98%) de la marca Merck en una relación 4:1, respectivamente. La digestión fue realizada en un bloque a 120°C por 3 h y luego a 200 °C por 2 h. La solución digestada fue filtrada a través de un papel filtro whatman N° 42, y diluida antes del análisis. Las concentraciones de Cd, Cu, Cr, Fe, Mn, Ni, Pb y Zn fueron determinadas en un espectrómetro de absorción atómica de la marca Varian.

Resultados y discusión

Suelos

En el Cuadro 2 se muestran los valores de metales pesados totales (Fe, Cu, Zn, Mn, Cd, Ni, Pb), analizados por departamento y provincias a profundidad de 0 a 20cm. Se encontraron diferencias estadísticas significativas (p<0.05) para todos los elementos en estudio y en todas las zonas muestreadas.

El cadmio ha sido el metal menos frecuente en los suelos muestreados. De forma general los valores estuvieron por debajo del límite de detección y el mayor valor de 0.53±0.02μg g⁻¹ se encontró en Piura (Morropón). En promedio los valores de cadmio se encontraron mayores en la Zona Norte (0.20 μg g⁻¹), seguido de la Zona Central (0.08 μg g⁻¹) y Zona Sur (0.00 μg g⁻¹). Estos resultados podrían deberse a la amplitud de las áreas cacaoteras y que en la randomización se han tomado plantaciones con bajo o nulo contenido de cadmio; sin embargo la tendencia de la presencia de Cd en el suelo de las zonas en estudio coincide con Crozier et al. (2012), quienes encontraron valores más altos de Cd en la Zona Norte (0.79 μg g⁻¹) y menores en la Zona Central (0.68 μg g⁻¹) y Sur (0.46 μg g⁻¹), Huamaní et.al. (2012) encontró en suelos de Huánuco y Ucayali, que corresponde a la Zona Centro de nuestro estudio, valores de cadmio promedio

de 0.53 μg g⁻¹ y considera a estos de bajo contenido. La Agencia del Medio Ambiente de los Estados Unidos de Norteamérica (USEPA) estableció como nivel crítico en 0.43 μg g⁻¹ de cadmio total en suelos agrícolas (USEPA, 2002). En base a ello los valores obtenidos para Cd en la mayoría de suelos muestreados, con la excepción de los valores de Tumbes [Tumbes (0.50±0.03μg g⁻¹)] y Piura [Morropón (0.53±0.02μg g⁻¹) y Piura (0.48±0.01 μg g⁻¹)] están por debajo de los valores sugeridos como críticos para la USEPA.

Los valores de níquel fluctuaron entre 1.64±2.13 μg g⁻¹ y 43.03±2.13 μg g⁻¹. Los valores obtenidos están por debajo del máximo permisible para Ni (30 a 100 μg g⁻¹) (Cameron, 1992). Según las directivas de Kelly (Acevedo et.al., 2005) los valores típicos de Ni en suelos no contaminados fluctúa entre 0 y 20 μg g⁻¹. En esta categoría están Tumbes (Zarumilla), Piura (Morropón), Cajamarca, Amazonas (Bagua), San Martín, Huánuco (Leoncio Prado) y Junín. Suelos ligeramente contaminados (20 a 50 μg g⁻¹) se encuentran en Tumbes (Tumbes), Piura (Huancabamba y Piura), Amazonas (Condorcanqui), Huánuco (Huamalíes) y Cuzco. No se hallaron suelos contaminado de níquel (50-200 μg g⁻¹). No se encontraron referencias comparativas para estos elementos en suelos cacaoteros del Perú.

Por otro lado, los valores de plomo estuvieron entre 5.52±0.41 y 21.81±0.08 μg g⁻¹ correspondiente a San Martín (El Dorado) y Cuzco respectivamente. El promedio mayor de plomo (21.81 μg g⁻¹) se encontró en la Zona Sur seguida de la Zona Norte (11.20 μg g⁻¹) y Zona Centro (8.66 μg g⁻¹). El Pb es ampliamente relacionado con la fracción disponible del suelo y los valores encontrados están por debajo del nivel excesivamente fitotóxico (50 y 100 μg g⁻¹) de Pb en el suelo sugerido por Cameron, 1992. Las directivas de Kelly (Acevedo et.al., 2005) indican que los valores típicos de Pb en un suelo no contaminado fluctúan entre 0 y 200 μg g⁻¹. Los valores obtenidos en los suelos estudiados están dentro de esta categoría.

En el presente estudio los niveles de Cd y Pb están muy por debajo de estos rangos por lo que se puede inferir que los suelos muestreados no están contaminados por estos metales.

Cuadro 2. Valores de metales pesados totales en suelos de plantaciones de cacao por Departamento y Provincias estudiadas a

Departamento	Fe*	Cu	Zn	Mn	Cd	Ni	Pb
Provincia				(μg g ⁻¹)			
Tumbes	-	·	-		-	-	
Tumbes	3.31 ± 0.03 a**	$43.16 \pm 0.98a$	$111.72 \pm 0.92a$	$419.84 \pm 9.99c$	$0.50\pm0.03a$	$27.67 \pm 1.08a$	$15.84 \pm 0.20a$
Zarumilla	$1.55 \pm 0.03b$	$16.48\pm0.98b$	$45.83\pm0.92b$	$379.86 \pm 9.99c$	$0.05 \pm 0.03 c$	$13.54\pm1.08b$	$9.67 \pm 0.20b$
<u>Piura</u>							
Huamcabamba	$3.04 \pm 0.02a$	$49.42 \pm 0.66a$	$72.42 \pm 0.61a$	$725.76 \pm 6.66b$	$0.14 \pm 0.02b$	$42.12\pm0.72a$	$7.95 \pm 0.14b$
Morropón	$2.11 \pm 0.02a$	$27.46 \pm 0.66b$	$64.80 \pm 0.61a$	$429.73\pm6.66c$	$0.53 \pm 0.02a$	$10.05 \pm 0.72b$	$9.18 \pm 0.14b$
Piura	$3.32 \pm 0.01a$	$49.14 \pm 0.28a$	$85.93 \pm 0.26a$	$671.85\pm2.86b$	$0.48 \pm 0.01 a$	$25.30 \pm 0.30a$	$12.67 \pm 0.06a$
<u>Cajamarca</u>							
Jaen	$2.9 \pm 0.02a$	$53.58 \pm 0.66a$	$70.56 \pm 0.61a$	$795.8 \pm 6.66b$	$0.01 \pm 0.02c$	$6.25\pm0.72b$	$11.09 \pm 0.14b$
San Ignacio	$2.21 \pm 0.03 a$	$29.59 \pm 0.98b$	$61.00 \pm 0.92a$	$553.19 \pm 9.99c$	BLD	$8.29 \pm 1.08 b$	$8.47 \pm 0.20 b$
Amazonas							
Bagua	$2.50 \pm 0.00 a$	$25.5 \pm 0.13b$	$75.34 \pm 0.12a$	$524.87\pm1.32c$	$0.11 \pm 0.00b$	$16.56\pm0.14a$	$10.05\pm0.03b$
Condorcanqui	$3.06 \pm 0.01a$	$43.56\pm0.32a$	$81.54 \pm 0.30a$	$739.84 \pm 3.31b$	$0.01 \pm 0.01c$	$22.75 \pm 0.36a$	$15.92\pm0.07a$
San Martín							
Bellavista	$1.66 \pm 0.07 b$	$15.44\pm1.96b$	$52.85 \pm 1.85b$	$486.64 \pm 19.89c$	$0.20 \pm 0.06 b$	$13.69 \pm 2.13b$	$7.18 \pm 0.41b$
El Dorado	$0.21 \pm 0.07 b$	$2.43\pm1.96b$	$3.76 \pm 1.85 b$	$82.63\pm19.89c$	BLD	$1.64 \pm 2.13b$	$5.52 \pm 0.41b$
Huallaga	$1.56 \pm 0.07 b$	$14.44\pm1.96b$	$43.56\pm1.85b$	$482.68 \pm 19.89c$	$0.13 \pm 0.06 b$	$10.89 \pm 2.13b$	$5.76 \pm 0.41b$
Mariscal Cáceres	$1.58 \pm 0.01b$	$14.44 \pm 0.4b$	$49.00 \pm 0.37 b$	$517.56 \pm 4.00c$	$0.21 \pm 0.01b$	$11.63 \pm 0.44b$	$9.36 \pm 0.08 b$
Tocache	$1.26 \pm 0.01b$	$6.86 \pm 0.32b$	$35.16 \pm 0.30b$	$477.42 \pm 3.31c$	BLD	$3.50 \pm 0.36 b$	$6.71 \pm 0.07 b$
<u>Huánuco</u>							
Huamalíes	$4.11 \pm 0.07a$	$49\pm1.96a$	$87.24 \pm 1.85a$	$919.3 \pm 19.89b$	BLD	$43.03\pm2.13a$	$15.37 \pm 0.41a$
Leoncio Prado	$2.34 \pm 0.02a$	$21.34 \pm 0.66b$	$55.06 \pm 0.61b$	$876.16 \pm 6.66b$	BLD	$17.22\pm0.72a$	$6.50 \pm 0.14 b$
<u>Junin</u>							
Satipo	$2.32 \pm 0.02a$	$21.53 \pm 0.49b$	$73.10 \pm 0.46a$	$615.04 \pm 4.97c$	$0.10 \pm 0.01 b$	$19.10\pm0.53a$	$12.89 \pm 0.10a$
Cuzco							
La Convención	$4.28 \pm 0.01a$	$34.46 \pm 0.4a$	$96.83 \pm 0.37a$	$1275.20 \pm 4.00a$	BLD	$24.70 \pm 0.44a$	$21.81 \pm 0.08a$
Pv	<0.0001	0.0035	<0.0001	0.0001	0.0001	0.005	0.0005

^{*,} Los valores de Fe están expresados en 10⁴ miles de μg g⁻¹.

Los resultados de la concentración de metales pesados en granos y hojas, por departamento, son presentados en la Figura 1. Diferencias significativas (P<0.05) fueron observados para Cu, Cr, Fe, Mn y Zn, excepto para Cd, Ni y Pb (P>0.05) en hojas. Sin embargo, en granos la tendencia observada fue similar. El departamento con mayor concentración de Cd en hojas y granos fue Tumbes. Para el caso de Cr, Amazonas tuvo la mayor concentración tanto en hojas como granos; Pb tuvo mayores concentraciones en hojas en Junín y en granos en Piura. De forma general, las zonas con mayor concentración de metales pesados estuvieron relacionadas con su mayor contenido en el suelo y condiciones climáticas.

De forma general los valores reportados por este estudio están dentro del rango reportado por Huamaní et al. (2012) en hojas. Mientas que para el caso de granos los valores encontrados están dentro del rango reportado por Chávez et al. (2015) en Ecuador.

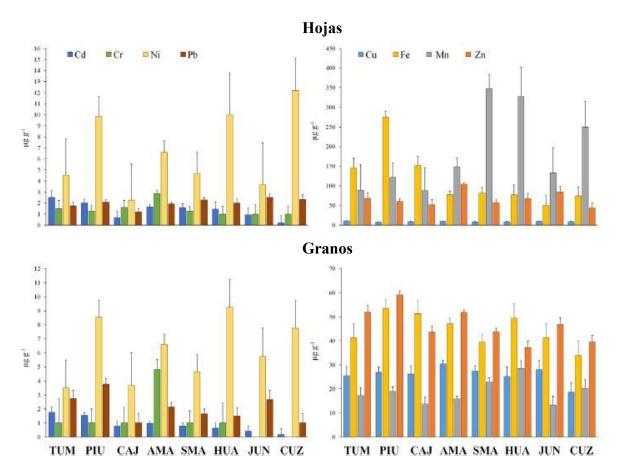


Figura 1. Concentraciones de metales pesados en hojas y granos de cacao, por departamento muestreado, en las regiones productoras de cacao en el Perú (Arévalo-Gardini et al.,2017).

Debido a que los genotipos fueron caracterizados al momento de la colecta, se opto por realizar el análisis comparativo entre mezclas de genotipos y/o genotipos puros, los resultados son mostrados en la Figura 2. De forma general, se puede observar que la mezcla de genotipos disminuyo los niveles de metales pesados tanto en las hojas como en los granos. Para el caso de Cd, el blanco piurano y los híbridos espontáneos fueron los clones con mayor concentración de este elemento en comparación a los otros clones. Sin embargo, en el caso del clon CCN51, cuando estuvo asociado con determinados clones presento menores valores con respecto al límite crítico, indicando que el uso de patrones o mezcla de clones podría ser una estrategia efectiva al momento de disminuir la concentración de Cd en granos de cacao.

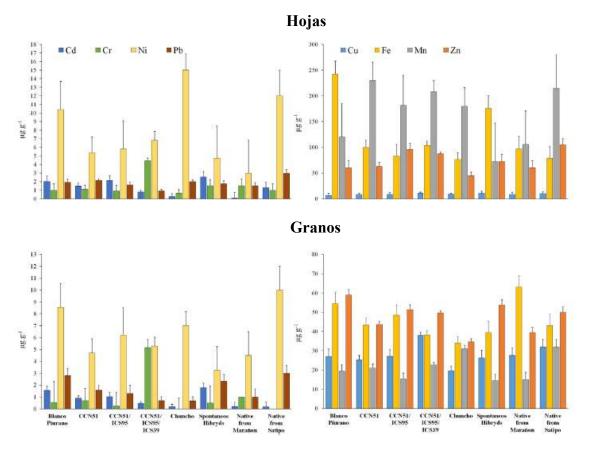


Figura 2. Concentraciones de metales pesados en hojas y granos de cacao, por genotipo muestreado, en las regiones productoras de cacao en el Perú (Arévalo-Gardini et al.,2017).

Los valores reportados en el presente estudio indican la absorción diferenciada entre diferentes genotipos de cacao tal y como fue reportado anteriormente por Castro et al. (2015) y Reis et al. (2015) en Brasil, por lo que un estudio más detallado del efecto de los clones en la absorción de metales pesados es requerido para conciliar estrategias que puedan disminuir la concentración de contaminantes en granos de cacao.

Referencias

Acevedo E, Carrasco M, León O, Silva P, Castillo G, Ahumada I, Borie G, González S (2005) Informe de criterios de calidad de suelo agrícola. Servicio Agrícola y Ganadero, Chile. 205 p.

Aikpokpodion P (2012) Assessment of Heavy Metals Movility in Selected Contaminated Cocoa Soils in Ondo State, Nigeria. Global Journal of Environmental Research 6: 30 - 35.

Alloway BJ (2013) Heavy metals in Soils: Trace Metals and Metallloids in Soils and their Bioavailability, 3 ed. Springer.

Anderson JM & Ingram JSI (1993) Tropical soil biology and fertility: a handbook of methods. C.A.B. International. 221 p.

Cameron RE (1992) Guide to site and soil description for hazardous waste site characterization. Vol 1: metals.EPA/600/4-91/029. 288p

Castro AV, Almedia AAF, Pirovani CP, Reis GSM, Almeida NM, Mangabeira, P.A.O, (2015) Morphological, biochemical, molecular and ultrastructural changes induced by Cd toxicity in seedlings of Theobroma cacao L. Ecotoxicol. Environ. Saf. 115, 174–186.

Chavez E, He ZL, Stofella PJ, Mylavarapu RS, Li YC, Moyano B, Baligar VC (2015) Concentration of cadmium in cacao beans and its relationship with soil cadmium in southern Ecuador. Sci. Total Environ. 533, 205–214.

Crozier J (2012) Heavy metals in Cocoa. International Workshop on Possible EU regulations on cadmium in cocoaand chocolate products. Nature and Food Quality in the Netherlands (LNV), the European Cocoa Association (ECA) & CAOBISCO.

He S, He Z, Yang X, Stoffella PJ & Baligar, VC (2015) Soil Biogeochemistry, Plant Physiology, and Phytoremediation of Cadmium-Contaminated Soils. In: Sparks, D.L. (Ed.), Advances in Agronomy, pp. 135–225.

Huamani-Yupanqui HA, Huauya-Rojas MA, Mansilla-Minaya LG, Florida-Rofner N, Neira-Trujillo GM (2012) Presence of heavy metal in organic cacao (Theobroma cacao L.). Acta Agron. 61 (4), 339–344.

Khan A, Khan S, Khan MA, Qamar Z & Wagas M (2015) The uptake and bioaccumulation of heavy metals by food plants on plant nutrients, and associated health risk: a review. Environmental Science Pollution, 22:13772-13799.

OEEE-MINAG (2013) Series históricas de producción agrícola-Compendio estadístico. En http://frenteweb.minag.gob.pe/sisca/ . Visitado el 17-05-2015

Rascio N & Navari-Izzo F (2011) Heavy metal hyper accumulating plants: how and why do they do it? And what makes them so interesting? Plant Sci. 180, 169–181.

Reis GSM, Almeida AAF, Almeida NM, Castro AV, Mangabeira PAO, Pirovani CP (2015) Molecular, biochemical and ultrastructural changes induced by Pb toxicity in

seedlings of Theobroma cacao L. PLoS One 10 (7), e0129696. http://dx.doi.org/10.

1371/journal.pone.0129696.

United States Environmental Protection Agency (USEPA) (1996) Method 3050 B: Acid digestion of sediment, sludges, and soils. CD-ROM. 3050B - 1. Revision 2, Washington, D.C.